

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011993 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 4/00, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67059 Ludwigshafen (DE).
C08F 220/18, C09J 133/06, C08J 5/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07933

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 2002 (17.07.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 101 35 379.0 25. Juli 2001 (25.07.2001) DE

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67059 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRICKE, Hans-Joachim [DE/DE]; Am Hergottssacker 2a, 67246 Dirmstein (DE). JUNG, Martin [DE/DE]; Otto-Beck-Strasse 14, 68165 Mannheim (DE). MEYER-ROSCHER, Bernd [DE/DE]; In der Feuer 10, 67434 Neustadt (DE).



A1

(54) Title: UV-CROSS-LINKED LAMINATING ADHESIVE

(54) Bezeichnung: UV-VERNETZBARE KASCHIERKLEBSTOFFE

(57) Abstract: A composition comprising an aqueous polymer dispersion, characterised in that a) the composition contains 0.001 to 0.5 mol of a photo-initiator, which causes a cross-linking reaction on irradiation with energy-rich light and b) the polymer dispersed in the dispersion has 0.0001 to 1 mol of keto or aldehyde groups, whereby the mol amounts relate to 100g of the dispersed polymer.

WO 03/011993 A1
(57) Zusammenfassung: Zusammensetzung, enthaltend eine wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass a) die Zusammensetzung 0,001 bis 0,5 mol eines Fotoinitiators enthält, welcher bei Bestrahlung mit energiereichem Licht eine Vernetzungsreaktion bewirkt und b) das in der Dispersion dispergierte Polymer 0,0001 bis 1 mol Keto- oder Aldehydgruppen hat, wobei die Molangaben jeweils auf 100g des dispergierten Polymeren bezogen sind.

UV-vernetzbare Kaschierklebstoffe

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, enthaltend eine wässrige Polymerdispersion, dadurch gekennzeichnet, dass

10 a) die Zusammensetzung 0,0001 bis 0,5 mol eines Fotoinitiators enthält, welcher bei Bestrahlung mit energiereichem Licht eine Vernetzungsreaktion bewirkt und
b) das in der Dispersion dispergierte Polymer 0,0001 bis 1 mol Keto- oder Aldehydgruppen hat,

15 wobei die Molangaben jeweils auf 100g des dispergierten Polymeren bezogen sind.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Zusammensetzung als Klebstoff insbesondere für die Glanzfolienkaschierung 20 und ein Verfahren der Glanzfolienkaschierung.

Vernetzbare Klebstoffe werden häufig bei der Glanzfolienkaschierung verwendet. Bei der Glanzfolienkaschierung wird im allgemeinen zunächst eine transparente Polymerfolie, in der Regel. 25 orientiertes Polypropylen OPP oder auch Polyacetat mit dem flüssigen Klebstoff beschichtet. Dann wird der Klebstoff getrocknet und anschließend die beschichtete Folie unter Druck und Wärme auf den Bedruckstoff, in der Regel ein bedruckter Karton oder Papier kaschiert. Das so hergestellte Laminat wird in der Weiterverarbeitung häufig genutzt oder geprägt. Um nut- bzw. prägefert zu sein, muß die Klebstoffschicht diesen Verformungen des Laminats standhalten, in der Nut bzw. in den Prägstellen, darf sich die Glanzfolie nicht von dem Bedruckstoff lösen. Um dies zu gewährleisten, sind die Klebstoffsysteme in der Regel chemisch ver-30 netzt. Da die hier überlicherweise angewendeten Vernetzungssysteme Zeit brauchen, um die notwendige Kohäsion in der Klebstoffschicht aufzubauen, müssen die hergestellten Kaschierungen zunächst einige Stunden gelagert werden, bevor sie genutzt oder geprägt werden können. Diese Zwischenlagerungen wird zunehmend als 35 40 nachteilig empfunden, weil sie eine Verzögerung der Auftragsbearbeitung bedeuten.

Chemisch vernetzende Polymerdispersionen für die Glanzfolienkaschierung sind z.B. aus EP-A-148386 oder EP-A- 644902 bekannt.

Aus der DE-A-19916663 sind UV-vernetzbare Polymerdispersionen als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung bekannt. Auch bei diesen Klebstoffen hängt die Qualität des erhaltenen Laminats von der Dauer der Zwischenlagerung der mit Klebstoff beschichteten Folien 5 ab. Mit zunehmender Lagerzeit wird die Qualität schlechter.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Klebstoffe für die Glanzfolienkaschierung, bei denen die Qualität der erhaltenen Laminate unabhängig ist von der Lagerzeit der beschichteten Folien.

10

Die erhaltenen Laminate sollen eine hohe Festigkeit, einen hohen Glanz und eine gute Haftung auch im Bereich von Nuten oder Prägungen im Karton haben.

15 Demgemäß wurden die eingangs definierten Zusammensetzungen und ihre Verwendung gefunden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält eine wässrige Dispersion eines Polymeren, welches durch UV-Strahlung vernetzbar ist.

20

Dazu enthält die Zusammensetzung einen Fotoinitiator. Durch Be- strahlung mit energiereichen Licht, insbesondere UV-Licht bewirkt der Fotoinitiator eine Vernetzung des Polymeren, vorzugsweise durch eine chemische Propfreaktion des Fotoinitiators mit einer 25 räumlich benachbarten Polymerkette. Insbesondere kann die Vernetzung durch Einschub einer Carbonylgruppe des Fotoinitiators in eine benachbarte C-H-Bindung unter Ausbildung einer -C-C-O-H Gruppierung erfolgen.

30 Die Zusammensetzung enthält 0,0001 bis 0,5 mol, besonders bevorzugt 0,0002 bis 0,1, ganz besonders bevorzugt 0,0003 bis 0,01 mol des Fotoinitiators, bzw. der als Fotoinitiator wirksamen Molekülgruppe, pro 100 g Polymer.

35 Beim Fotoinitiator handelt es sich z.B. um Acetophenon, Benzo- phenon, Benzoinether, Benzylalkylketole oder deren Derivate.

Bevorzugt ist der Fotoinitiator an das in der wässrigen Dispersion dispergierte Polymer (im nachfolgenden kurz Polymer genannt) ge- 40 bunden.

Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Fotoinitiator, wel- cher durch radikalische Copolymerisation in die Polymerkette des Polymeren eingebaut ist. Vorzugsweise enthält der Fotoinitiator 45 dazu eine Acryl- oder (Meth)acrylgruppe.

3

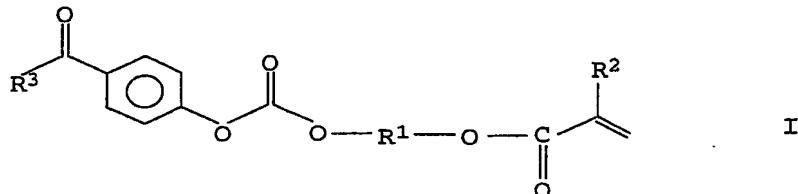
Geeignete copolymerisierbare Fotoinitiatoren sind Acetophenon- oder Benzophenonderivate, welche mindestens eine, vorzugsweise eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten. Bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe handelt es sich vorzugsweise um 5 eine Acryl- oder Methacrylgruppe.

Die ethylenisch ungesättigte Gruppe kann direkt an den Phenylring des Acetophenon- oder Benzophenonderivats gebunden sein. Im allgemeinen befindet sich zwischen Phenylring und ethylenisch 10 ungesättigter Gruppe eine Spacergruppe (Abstandshalter).

Die Spacergruppe kann z.B. bis 100 C-Atome enthalten.

Geeignete Acetophenon- oder Benzophenonderivate sind z.B. in 15 EP-A-346 734; EP-A-377199 (1. Anspruch), DE-A-4 037 079 (1. Anspruch) und DE-A-3 844 444 (1. Anspruch) beschrieben und sind durch diesen Verweis auch in der vorliegenden Anmeldung offen- 20 bart. Bevorzugte Acetophenon- und Benzophenonderivate sind solche der Formel

20



25

worin R¹ für einen organischen Rest mit bis zu 30 C-Atomen, R² für ein H-Atom oder eine Methylgruppe und R³ für eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht.

30

R¹ steht besonders bevorzugt für eine Alkylengruppe, insbesondere für eine C₂-C₈-Alkylengruppe.

35

R³ steht besonders bevorzugt für eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe.

Das Polymer enthält weiterhin 0,0001 bis 1 Mol, vorzugsweise 0,0002 bis 0,10 Mol, besonders bevorzugt 0,0006 bis 0,03 Mol Keto- oder Aldehydgruppen.

40

Die Keto- oder Aldehydgruppen sind vorzugsweise durch Copolymeri- sation von copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Keto- oder Aldehydgruppen an das Polymer gebun- den. Geeignete derartige Verbindungen sind Acrolein, Meth-

45 acrolein, Vinylalkylketone mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome im Alkylrest, Formylstyrol, (Meth-)acrylsäure- alkylester mit ein oder zwei Keto- oder Aldehyd-, bzw. einer

4

Aldehyd- und einer Ketogruppe im Alkylrest, wobei der Alkylrest vorzugsweise insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfaßt, z.B. (Meth)acryloxyalkylpropanale, wie sie in der DE-A-2722097 beschrieben sind. Des weiteren eignen sich auch N-Oxoalkyl(meth)acrylamide wie sie z.B. aus der US-A-4226007, der DE-A-2061213 oder DE-A-2207209 bekannt sind.

Besonders bevorzugt sind Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxymethyl(meth)acrylat und insbesondere Diacetonacrylamid.

10

Das Polymer ist vorzugsweise aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere).

Vorzugsweise besteht das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus

20 C_1-C_{20} -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atome, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

25

Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C_1-C_{10} -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

30 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester 35 und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol a- und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind 40 Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

45

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinyl-isobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

5 Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Bu-tylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Etylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

15 Das Polymer enthält weiterhin vorzugsweise oben genannte Monomere mit einer Fotoinitiatorgruppe und oben genannte Monomere mit einer Keto- oder Aldehydgruppe in solchen Mengen, dass der gewünschte Gehalt dieser Gruppen im Polymer vorhanden ist.

20 Neben den Hauptmonomeren vorstehender Monomeren kann das Polymer weitere Monomere enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, 25 Itaconsäure, Maleinsäure oder Fummarsäure.

Weitere Monomere sind z. B. auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid.

30 Als weitere Monomere seien darüberhinaus Phenyloxyethylglykol-mono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat genannt.

35 Monomere, die außer der Doppelbindung noch weitere funktionelle Gruppen tragen, z. B. Isocyanat-, Amino-, Hydroxy-, Amid- oder Glycidyl-, können z. B. die Haftung auf Substraten verbessern.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt bevorzugt unter 40 60°C, insbesondere beträgt sie -50 bis +60°C, besonders bevorzugt -30 bis +40°C und ganz besonders bevorzugt -30 bis +20°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential 45 Scanning Calorimetrie (s. z. B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Die Herstellung des Polymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat.

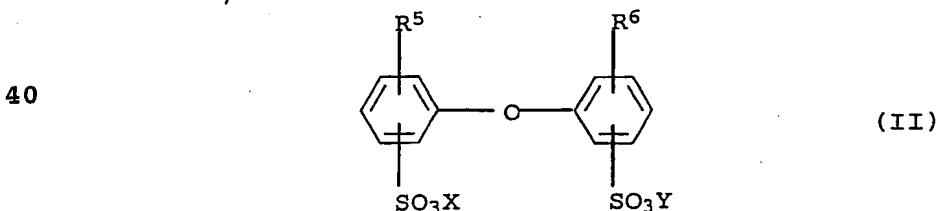
5 Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren 10 als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961,

15 S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol 20 liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. 25 B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkyl-estern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsäze 30 von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

35 Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II,



45 worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und C und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten

R^5 , R^6 lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wobei R^5 und R^6 nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium 5 besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R^5 ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^6 Wasserstoff oder R^5 ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 10 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

15 Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

20 Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

25 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

30 Geeignet sich insbesondere sogenannte Reduktions-Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

35 Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

40 Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalosalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie 45 Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher

Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Werteigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

10 Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt 15 ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in 25 Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethylthanol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan. Der Anteil dieser Regler kann im Falle der Verwendung als 30 Klebstoff für die Verbundfolienkaschierung insbesondere 0,05 bis 0,8 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren betragen. Im Falle der Verwendung als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung 35 ist die Mitverwendung eines Reglers weniger bevorzugt. Die Regler enthalten keine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe. Die Regler bewirken einen Abbruch der Polymerisationskette und werden daher endständig an die Polymerketten gebunden.

40 Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als 45 Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Po-

lymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner 5 oder in emulgiertter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zu führt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

10

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch 15 nach Maßgabe seines Verbrauchers im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach 20 Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

25

Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

30 Bei der Emulsionspolymerisation werden wäßrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen 35 mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Feststoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise 40 durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsverhalten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/ 45 neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt

10

erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das Polymerisat wird in Form seiner wässrigen Dispersion 5 verwendet.

Die Zusammensetzung enthält weiterhin vorzugsweise eine Verbindung mit mindestens 2 funktionellen Gruppen, insbesondere 2 bis 5 funktionelle Gruppen, besonders bevorzugt 2 oder 3 funktionelle Gruppen, ganz besonders bevorzugt 2 funktionellen Gruppen, die mit den Keto- oder Aldehydgruppen eine Vernetzungsreaktion eingehen.

In Betracht kommen z.B. Hydrazid-, Hydroxylamin- oder Oximether- 15 oder Aminogruppen als funktionelle Gruppen.

Geeignete Verbindungen mit Hydrazidgruppen sind z.B. Polycarbon-säurehydrazide mit einem Molgewicht von bis zu 500 g/mol.

20 Besonders bevorzugte Hydrazidverbindungen sind Dicarbonsäuredihydrazide mit bevorzugt 2 bis 10 C-Atomen.

Genannt seien z.B. Oxalsäuredihydrazid, Malonsäuredihydrazid, Bernsteinsäuredihydrazid, Glutarsäuresäuredihydrazid, Adipinsäure- 25 redihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid, Maleinsäuredihydrazid, Fumarsäuredihydrazid, Itaconsäuredihydrazid und/oder Isophthalsäure- redihydrazid. Von besonderem Interesse sind: Adipinsäuredihydrazid, Sebazinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid.

30 Geeignete Verbindungen mit Hydroxylamin- oder Oximethergruppen sind z.B. in WO 93/25588 genannt.

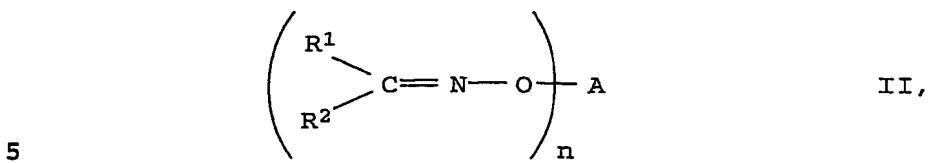
Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen um Hydroxylamin-derivate der allgemeinen Formel

35 $(\text{H}_2\text{N}-\text{O})_2\text{A}$ I,

worin A für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest aus 2 bis 12 40 Kohlenstoffatomen, welcher durch 1 bis 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und n für 2, 3 oder 4 steht,

oder einen Oximether der Formel

11



worin A und n die oben genannte Bedeutung haben und R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁-C₁₀-Alkyl, einen C₁-C₁₀-Alkoxy-, einen C₅-C₁₀-Cycloalkyl- oder einen C₅-C₁₀-Arylrest, welche auch 10 bis 3 nicht benachbarte Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome in der Kohlenstoffkette oder im Kohlenstoffring enthalten und durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl- oder -Alkoxygruppen substituiert sein können, stehen, R¹ oder R² für ein Wasserstoffatom stehen können,

15 oder R¹ oder R² gemeinsam eine Brücke aus 2 bis 14 Kohlenstoffatomen bilden, wobei ein Teil der Kohlenstoffatome auch Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann.

20 Bei der Variablen A in Formeln I und II handelt es sich bevorzugt um eine Kohlenwasserstoffkette aus 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n ist vorzugsweise gleich 2.

Die Reste R¹ und R² stehen jeweils bevorzugt für ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₆-Alkylgruppe oder eine C₁- bis C₆-Alkoxygruppe. Im Falle des Wasserstoffatoms kann nur einer der Reste R¹ oder R² für ein Wasserstoffatom stehen.

Als Verbindungen mit Aminogruppen geeignet sind beispielsweise 30 Ethylendiamin, Propylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylenediamin, Hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyethylenimine, teilhydrolysierte Polyvinylformamide, Ethylenoxid und Propylenoxid Addukte wie die Texaco "Jeffamine", Cyclohexandiamin und Xylylendiamin.

35 Die Verbindung mit den funktionellen Gruppen kann der Zusammensetzung, bzw. der Dispersion des Polymeren zu jedem Zeitpunkt zugesetzt werden. In der wässrigen Dispersion tritt noch keine Vernetzung mit den Keto- oder Aldehydgruppen ein. Erst bei der 40 Trocknung tritt Vernetzung auf dem beschichteten Substrat ein.

Die Menge der Verbindung mit dem funktionellen Gruppen wird vorzugsweise so bemessen, dass das Molverhältnis der funktionellen Gruppen zu den Keto- und/oder Aldehydgruppen des Polymeren 45 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:5 bis 5:1, besonders bevorzugt 1:2 bis 2:1 und ganz besonders bevorzugt 1:1,3 bis 1,3:1 beträgt.

12

Insbesondere sind äquimolare Mengen der funktionellen Gruppen und der Keto- und/oder Aldehydgruppen bevorzugt.

Die Zusammensetzung wird vorzugsweise als Klebstoff, insbesondere 5 als Klebstoff zum Verkleben von großflächigen Substraten, d. h. zur Herstellung von Laminaten, verwendet (Kaschierklebstoff).

Die Zusammensetzung kann dazu ausschließlich aus der wäßrigen Dispersion des Polymeren, vorzugsweise zusätzlich die in der Dispersion gelöste oder dispergierte Verbindung mit funktionellen 10 Gruppen und gegebenenfalls Fotoinitiator (soweit nicht an das Polymer gebunden) bestehen. Sie kann weitere Zusatzstoffe, z. B. Netzmittel, Verdicker, Schutzkolloide, Lichtschutz-Stabilisatoren, Biozide, Tackifier, Weichmacher enthalten.

15 Als zu verklebende Substrate eignen sich z. B. Polymerfolien, insbesondere aus Polyethylen, orientiertem Polypropylen, Polyamid, Polyethylenterephthalat, Celluloseacetat, Zellglas, mit Metall (z. B. Aluminium beschichtete (bedampfte) Polymerfolie 20 (kurz: metallisierte Folien) oder auch Papier, Karton oder Metallfolien, insbesondere aus Aluminium. Die genannten Folien können auch z. B. mit Druckfarben bedruckt sein.

Der Kaschierklebstoff wird auf zumindest ein großflächiges Substrat vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 15 g/m² z. B. durch Rakeln, Streichen etc. aufgetragen.

Mindestens eines der beiden zu verklebenden Substrate sollte 30 transparent für energiereiches Licht, insbesondere UV-Licht sein.

Vorzugsweise nach Trocknung bzw. Ablüftung des Dispersionswasser (z.B. nach 1 bis 60 Sekunden) kann das beschichtete Substrat dann mit einem zweiten Substrat kaschiert werden, wobei die Temperatur 35 z. B. 20 bis 200, vorzugsweise 20 bis 70°C und der Druck z. B. 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 20 N/m² betragen kann.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Klebstoff beschichteten Substrat um eine transparente Polymerfolie.

40 Das Polymerisat bzw. die Dispersion wird bevorzugt als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung verwendet.

Bei der Glanzfolienkaschierung werden Papier oder Karton mit 45 transparenten Polymerfolien verklebt. Die Papiere oder Kartone können bedruckt sein.

13

Direkt nach der Verklebung kann die Kaschierklebstoffsicht durch die transparente Folie mit energiereichem Licht, welches die Vernetzungsreaktionen der Fotoinitiatorgruppe auslöst, bestrahlt werden.

5

Vorzugsweise handelt es sich dabei um UV-Licht. Zur UV-Bestrahlung können handelsübliche Quecksilbermitteldrucklampen oder Laser verwendet werden, die im UV-Bereich emittieren.

10 Die Strahlungsenergie kann z.B. 200 mJ/cm² bis 2000 mJ/cm² bevorzugt 500 mJ/cm² bis 1000 mJ/cm² bestrahlte Fläche betragen.

15 Unmittelbar nach der Bestrahlung kann eine Weiterverarbeitung, z.B. Nutzung oder Prägung der kaschierten Substrate, z.B. der mit Folie kaschierten Katone erfolgen. Eine Wartezeit ist nicht mehr erforderlich.

20 Mit dem erfindungsgemäßen Kaschierklebstoff werden Substratverbunde mit hoher Haftfestigkeit, auch im Bereich von Nuten oder Prägungen und hoher Transparenz und hohem Glanz erhalten. Die Lagerzeit der beschichteten Folien hat keinen oder kaum Einfluß auf die Qualität.

Beispiele:

25

A) Herstellung

Die Herstellung folgte der allgemeinen Vorschrift:

30 die Vorlage (180 g Wasser und 3.5 g Styrolsaat, 33%ig) wurde auf 90°C Innentemperatur aufgeheizt und 10 % Zulauf 2 vorgelegt. Nach 10 min wurde Zulauf 1, welcher die Monomeren enthält, und Zulauf 2 gestartet.

35 Zulauf 2 bestand aus 67 g Natriumperoxodisulfat (2.5%ig). Die Zusammensetzung von Zulauf 1 ist in allen Fällen 78 % Butylacrylat, 20 % Methylmethacrylat und 2 % Acrylsäure. Im Falle einer chemischen Vernetzung Diacetonacrylamid (DAAM) Adipinsäuredihydrazid (ADDH) ist DAAM ebenfalls im Zulauf enthalten 40 (siehe Tabelle). Im Falle einer Photovernetzung kann optional ein polymerisierbarer Photoinitiator im Zulauf enthalten sein.

45 Zulauf 1 und 2 wurden in 2h zudosiert und 0.5 h nachpolymerisiert.

14

Die Menge Initiator (Natriumperoxodisulfat) betrug jeweils 0.3 Gew.-Teile, als Emulgator wurden 0.5 Gew. Teile Dowfax (2A1 und 0.5 Gew.-Teile Disponil FES77, bezogen auf die in der Tabelle angegebenen Gew.-Teile Monomere verwendet. Der 5 Feststoffgehalt war 55 %.

Im Falle von Benzophenon wurde der Photoinitiator in die 60°C heiße Dispersion eingerührt. Für die chemische Vernetzung, d.h. DAAM-haltige Dispersionen wurde nach Abkühlen eine 10 wässrige Lösung von ADDH zugegeben. Das Massenverhältnis von ADDH zu DAAM ist in allen Fällen 2:1.

B) Glanzfolienkaschierung

15 Glanzfolienkaschierung mit Karton (Cromolux 70°) und Polypropylen (Corona-vorbehandelt)

Die vorbehandelte Seite der Polypropylenfolie (PP) wurde mit Klebstoff beschichtet. Nach dem Trocknen mit Kaltluft wurde der 20 Karton aufgelegt und mit einer Laborkaschierrolle angerollt. Die zugeschnittenen Kaschierungen wurden in der Rollenpresse gepreßt.

Danach wurde direkt mit UV-Licht (1000 mJ/cm²) bestrahlt. die kaschierten Proben wurden nach der in der Tabelle angegebenen Zeit 25 (sofort, 30 Minuten, 1 Stunde oder 24 Stunden, siehe Tabelle) genutzt bzw. geprägt (unten = engl. grooving, Falz in Buchrücken; prägen = embossing) und nach 6 Wochen beurteilt:

Benotung: 1 Nut, Prägung ist vollständig in Ordnung
30 2 Nut, Prägung ist an einzelnen Stellen leicht geöffnet, abgelöst
3 Nut, Prägung ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet
4 Nut, Prägung ist vollständig offen

35

40

45

Tabelle

Nr.	Chemische Vernetzung				Photovernetzung				Dualie Vernetzung						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
DAAM [pphm]	0.1	0.25	0.5	2.0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5
Benzo- phenon [pphm]	0	0	0	0.1	0.3	0.6	1.0	0.1	0.3	0.1	0.3	0.3	0.6	1.0	
sofort	4/4	4/4	3/4	3/4	3/3	3/3	3/3	4/4	3/3	3/3	2/3	2/3	1-2/1-	1-/3	
30 min	4/3	4/4	3/3	2/3	3/4	2/3	2/3	3-4/3	4/4	3-4/3	3/3	2/3	2-3/2	1-2/1-	1/2
1 h	4/4	3/4	3/3	1-2/3	3/4	3/3	3/3	3/3	4/3	2/3	2/3	1/3	1-2/2-3	1-1/1-	1-/2
24 h	4/4	3/4	2-3/3	1/1	3/4	3/2	3/3	2-3/3	3/3	2/3	1/2	1-2/2-3	1/2	1-7/1-2	

Der Wert vor dem Schrägstrich gibt das Ergebnis der Nutzung an, der Wert nach dem Schrägstrich das Ergebnis der Prägung.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kombination der Vernetzer systeme vorteilhaft ist verglichen mit der Anwendung eines einzelnen Vernetzer systems, z.B.

- Variation 11 (mit insgesamt nur 0.35 pphm Vernetzer) erreicht die Eigenschaften von Variante 3 (0.5 pphm Vernetzer).
- Variation 12 (mit insgesamt 0.55 pphm Vernetzer) übertrifft die Eigenschaften von 3 (0.5 pphm Vernetzer) und von 7 (0.6 pphm Vernetzer).
- Variation 14 (mit insgesamt 1.1 pphm Vernetzer) übertrifft die Eigenschaften von 4 (pphm Vernetzer).

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend eine wässrige Polymerdispersion,
5 dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) die Zusammensetzung 0,0001 bis 0,5 mol eines Fotoinitiators enthält, welcher bei Bestrahlung mit energiereichem Licht eine Vernetzungsreaktion bewirkt und
 - 10 b) das in der Dispersion dispergierte Polymer 0,0001 bis 1 mol Keto- oder Aldehydgruppen hat,
wobei die Molangaben jeweils auf 100g des dispergierten Polymeren bezogen sind.
- 15 2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Fotoinitiator an das Polymer gebunden ist.
- 20 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei
dem Fotoinitiator um ein Benzophenon, Acetophenon oder Benzo-
phenon-, bzw Acetophenonderivat handelt.
- 25 4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass zusätzlich eine Verbindung mit minde-
stens zwei funktionellen Gruppen, die mit Keto- oder Aldehyd-
gruppen eine Vernetzung eingehen, enthalten ist.
- 30 5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
dass der Gehalt der Verbindung 0,0001 bis 1 mol bezogen auf
100g des dispergierten Polymeren beträgt.
- 35 6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeich-
net, dass es sich bei den funktionellen Gruppen der Ver-
bindung um Hydrazid-, Hydroxylamin-, Oximether- oder Amino-
gruppen handelt.
- 40 7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass das Polymer zu mindestens 40 Gew % aus
sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20
Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome ent-
haltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-atomen,
ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinyl-
ethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphati-
schen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder
45 zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufge-
baut ist.

17

8. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer eine Glasübergangstemperatur von -50 °C bis 40 °C hat.
- 5 9. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Klebstoff, insbesondere als Kaschierklebstoff.
10. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Kaschierklebstoff für die Glanzfolienkaschierung.
- 10 11. Verfahren zur großflächigen Verklebung einer UV durchlässigen Folie mit einem weiteren Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Klebstoff auf mindestens eins der Substrate aufgebracht wird, die Klebstoffschicht getrocknet wird, die Substrate verklebt werden und danach die UV-Licht durchlässige Folie mit energiereichem Licht bestrahlt wird.
- 15 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem weiteren Substrat um Papier oder Karton handelt.
- 20 13. Substratverbunde, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J4/00 C08F220/18 C09J133/06 C08J5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09J C08F C09D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 63314 A (FRICKE HANS JOACHIM ;KIELHORN BAYER SABINE (DE); SCHUMACHER KARL H) 26 October 2000 (2000-10-26) examples 1-3,5-8 claims 1-11 idem.	1-3,7-13
Y	EP 0 350 157 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 10 January 1990 (1990-01-10) claims 1-6; examples	4-6
		4-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
1 November 2002	12/11/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07933

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0063314	A 26-10-2000	DE	19916663 A1	19-10-2000
		DE	19935624 A1	01-02-2001
		CN	1347441 T	01-05-2002
		WO	0063314 A1	26-10-2000
		EP	1171539 A1	16-01-2002
EP 0350157	A 10-01-1990	JP	1301761 A	05-12-1989
		JP	2684678 B2	03-12-1997
		JP	1301762 A	05-12-1989
		JP	2684679 B2	03-12-1997
		DE	68904485 D1	04-03-1993
		DE	68904485 T3	20-05-1998
		EP	0350157 A2	10-01-1990
		US	5141983 A	25-08-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/07933

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J4/00 C08F220/18 C09J133/06 C08J5/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J C08F C09D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 63314 A (FRICKE HANS JOACHIM ; KIELHORN BAYER SABINE (DE); SCHUMACHER KARL H) 26. Oktober 2000 (2000-10-26) Beispiele 1-3,5-8 Ansprüche 1-11 1dem.	1-3,7-13
Y	EP 0 350 157 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 10. Januar 1990 (1990-01-10) Ansprüche 1-6; Beispiele	4-6
		4-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfänderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfänderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
1. November 2002	12/11/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0063314	A 26-10-2000	DE 19916663 A1 DE 19935624 A1 CN 1347441 T WO 0063314 A1 EP 1171539 A1	19-10-2000 01-02-2001 01-05-2002 26-10-2000 16-01-2002
EP 0350157	A 10-01-1990	JP 1301761 A JP 2684678 B2 JP 1301762 A JP 2684679 B2 DE 68904485 D1 DE 68904485 T3 EP 0350157 A2 US 5141983 A	05-12-1989 03-12-1997 05-12-1989 03-12-1997 04-03-1993 20-05-1998 10-01-1990 25-08-1992